Chapitre I

PRINCIPES GENERAUX DE LA SPECTROSCOPIE

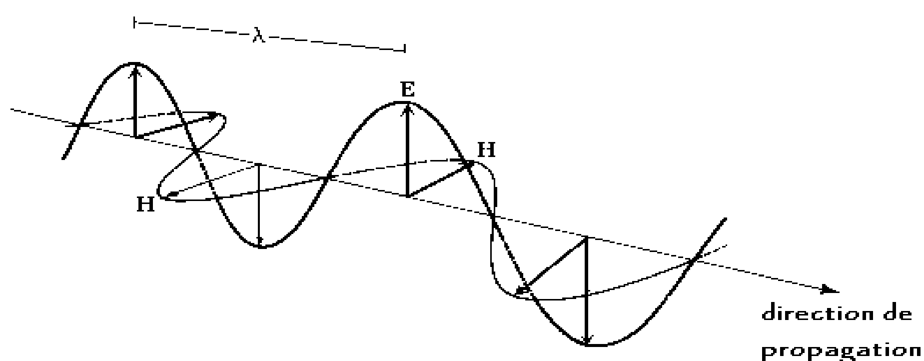
I - DEFINITION

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

II - INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE

II.1 - Rayonnement

- Nature ondulatoire : Un rayonnement électromagnétique (ou radiation électromagnétique) est une onde constituée par deux champs oscillants : un champ électrique E et un champ magnétique H à la fois perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation.



On caractérise un rayonnement électromagnétique par sa fréquence, sa longueur d'onde ou son nombre d'onde.

fréquence (Hertz) : $\nu = \dfrac{1}{T}$; T : période (seconde)

longueur d'onde (mètre) : $\lambda = cT = \dfrac{c}{\nu}$; c : vitesse de la lumière (3.10^8 m.s^{-1})

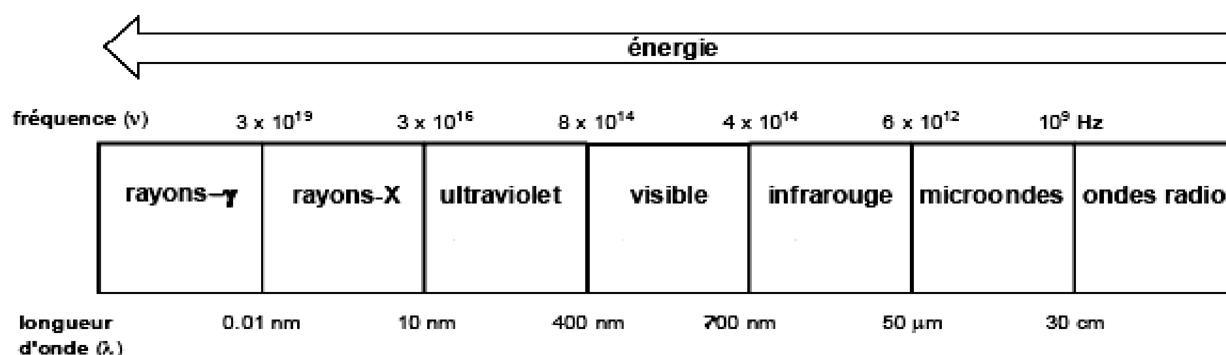
nombre d'onde (cm^{-1} ou m^{-1}) : $\bar{\nu} = \dfrac{1}{\lambda}$

L'énergie du rayonnement est reliée aux grandeurs précédentes par la relation fondamentale de Planck : **E = hν ;** h est la **constante de Planck**. Elle est égale à $6{,}624.10^{-34}$ J.s.

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

L'ensemble des radiations constitue le spectre électromagnétique.



- Nature corpusculaire : La nature ondulatoire de la lumière ne permet pas à elle seule d'interpréter les phénomènes d'interaction entre lumière et matière.

Planck puis **Einstein** proposent la théorie des quanta :

La lumière est composée de grains d'énergie : les photons.

Le photon est une particule qui se propage à la vitesse de la lumière et possède un quantum d'énergie : $E = h\nu$; h est la constante de Planck.

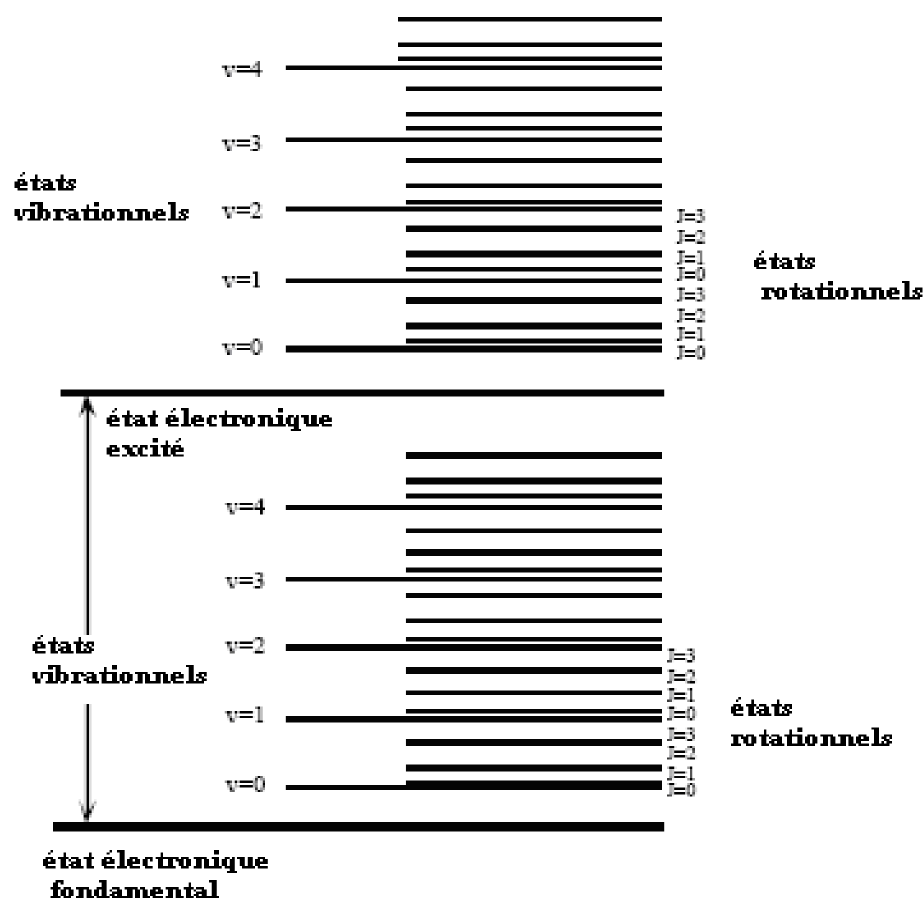
II.2 - Niveaux d'énergie moléculaire

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E = E_{électronique} + E_{vibration} + E_{rotation} + E_{spin}$$

Les ordres de grandeurs sont très différents : $E_e >> E_v >> E_r >> E_s$.

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont représentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques n, v et J reliés respectivement aux mouvements électroniques, de vibration et de rotation de la molécule.



Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états.

Le nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la **population**.
La population sur un niveau i par rapport à la population du niveau fondamental obéit à **la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann** :

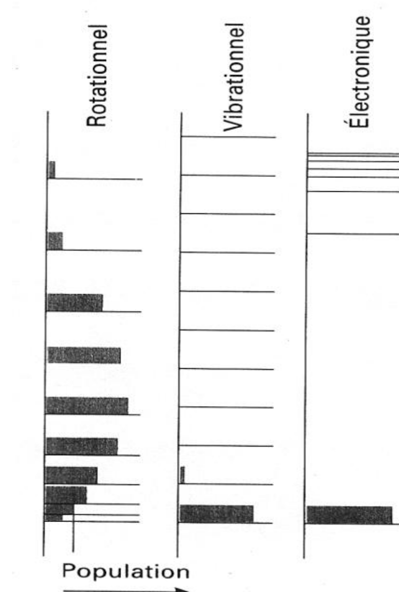
$$N_i / N_0 = (g_i / g_0)\, e^{-((E_i - E_0) / kT)}$$

N_i : nombre de particules dans l'état excité i
N_0 : nombre de particules dans l'état fondamental 0
g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0 respectivement
E_i et E_0 : énergie des états i et 0 respectivement
k : constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)
T : température en Kelvin.

En utilisant cette relation, on montre qu'à la température ordinaire :

- plusieurs niveaux de rotation sont peuplés ;

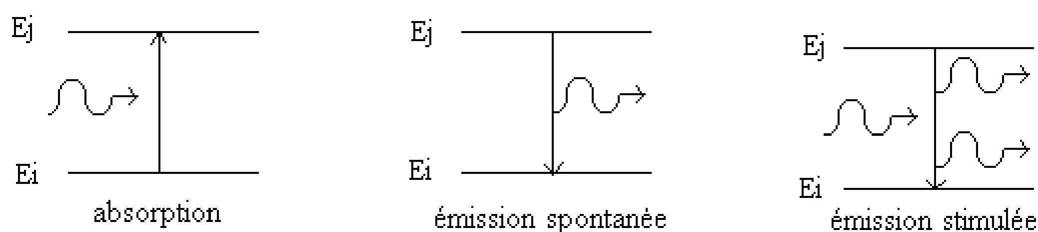
- le niveau vibrationnel fondamental est peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques % se plaçant sur le premier niveau excité ;
- toutes les molécules sont dans l'état électronique fondamental.

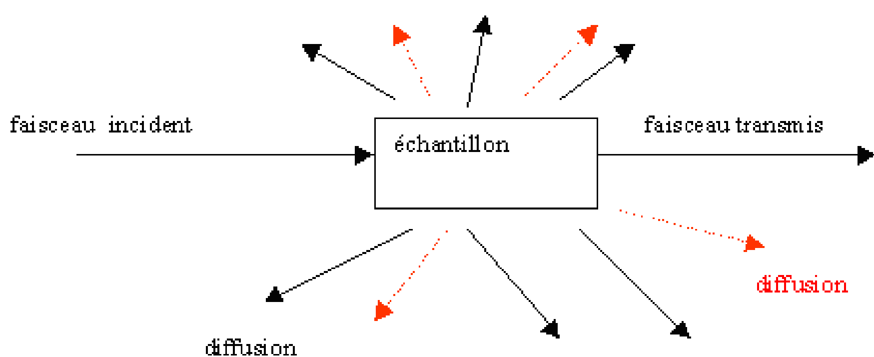


II.3 - Interaction entre l'onde et la matière

Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par quanta : **ΔE = hν**.

Quatre processus sont à la base des phénomènes spectroscopiques : l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée (cas des lasers) et la diffusion.





Suite à l'échange d'énergie, le rayonnement électromagnétique entraîne une perturbation du mouvement interne moléculaire. Il se produit une transition d'un

niveau d'énergie vers un autre niveau d'énergie dépendant du mouvement provoqué.

Radiation absorbée	**Effet sur la matière**
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire RMN)
Micro-onde	Rotation moléculaire. Transitions de spins électroniques (résonance paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome

III - REGLES DE SELECTION

L'interaction onde-matière étant un phénomène quantique, il s'accompagne de **règles de sélection**.
Les règles de sélection déterminent si une transition est autorisée ou interdite.

L'interaction onde-molécule ne peut se faire que si :

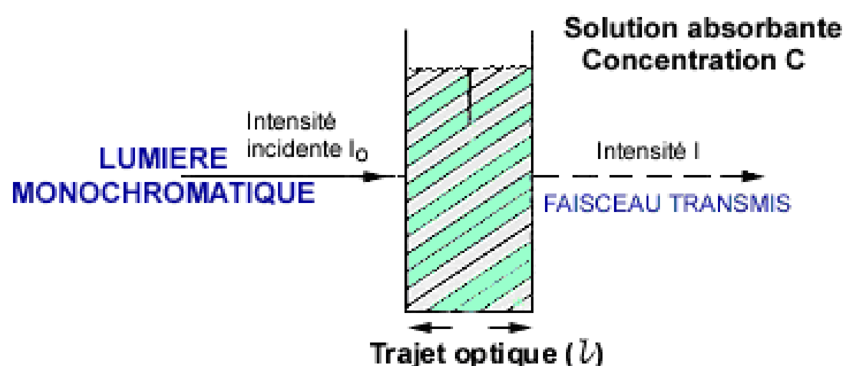
- la fréquence de la lumière correspond à l'écart énergétique **(ΔE)** entre les niveaux concernés
- le mouvement provoque, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire **μ** du système.

Si μ est le moment dipolaire électrique, alors les **transitions sont de type dipolaire électrique** (responsables des phénomènes observés dans l'UV, le visible et l'IR).

Si μ est le moment dipolaire magnétique, les **transitions sont de type dipolaire magnétique** (responsables des phénomènes de résonance magnétique nucléaire et de résonance paramagnétique électronique).

IV - LOI D'ABSORPTION DE LA LUMIERE - LOI DE BEER-LAMBERT

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur ℓ (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée **I_0** est absorbée par le milieu et le reste, noté **I**, est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur ℓ est donnée par la loi de Beer-Lambert : **$A = \log(I_0/I) = \varepsilon \, \ell \, C$.**



A : absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.)

ℓ : épaisseur de la cuve exprimée en centimètres

ε : coefficient d'extinction. C'est une grandeur caractéristique du composé. Si la concentration est en gramme par litre, ε est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est en mole par litre, ε est appelé coefficient d'extinction molaire.

On définit également la transmission **T** comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente : $\mathbf{T = I / I_0}$ $\mathbf{\log (1/T) = A}$

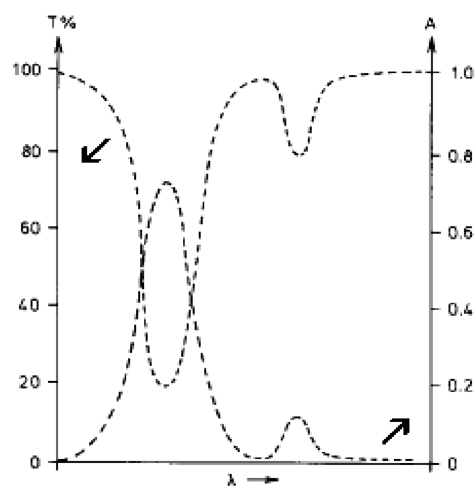
Le pourcentage de la transmission (% T) est la **transmittance.**

<u>Validité de la loi de Beer-Lambert</u>

- Lumière monochromatique
- Faibles concentrations
- La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité…)
- La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique.

V - SPECTRE D'ABSORPTION

L'enregistrement graphique - réalisé par un appareil appelé spectrophotomètre - de la quantité de lumière absorbée ou transmise par une substance en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde donne le spectre d'absorption de la substance. Selon une représentation en absorbance ou en transmittance, on a les allures suivantes :



La position du maximum d'absorption d'une bande correspond à la longueur d'onde de la radiation qui a provoqué la transition. Quant à l'intensité, elle est liée au moment dipolaire.

Chapitre II

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - DOMAINE UV-VISIBLE

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm :➢ visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo) ➢ proche-UV : 400 nm - 200 nm ➢ UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II - PRINCIPE ET REGLES DE SELECTION

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

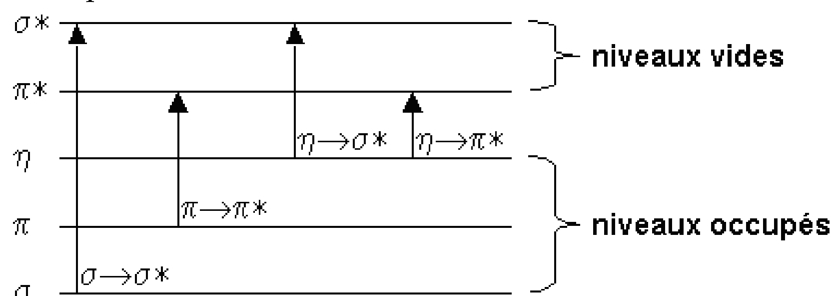
Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

III - SPECTRE D'ABSORPTION

Un spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (en nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde (λ_{max}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ε_{max} ($A = \varepsilon\,\ell\,C$) ; la valeur de ε peut indiquer si la transition est permise ou interdite.

IV - LES DIFFERENTS TYPES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible correspond à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N…). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

IV.1 - Transition σ → σ*

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

IV.2 - Transition n → π*

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π*. Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite.

IV.3 - Transition n → σ*

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

IV.4 - Transition π → π*

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

Exemples

Exemple	Transition	λ_{max}, nm	ε
Ethylène (C=C)	π → π*	165	15000
1-hexyne (C≡C)	π → π*	180	10000
Ethanal (C=O)	n → π* π → π*	293 180	12 10000
Nitrométhane (NO_2)	n → π* π → π*	275 200	17 5000
Bromure de méthyle (H_3C-Br)	n → σ*	205	200

V - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

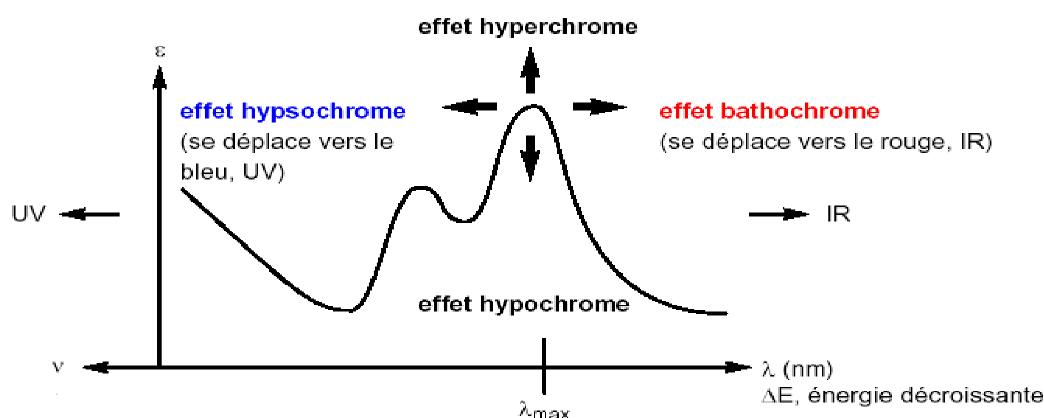
V.1 - Terminologie

- **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption. Ex. : OH, NH_2, Cl…

- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.

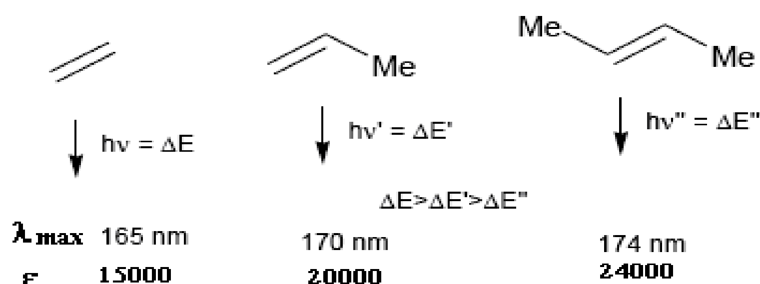
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
- **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :



V.2 - Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.

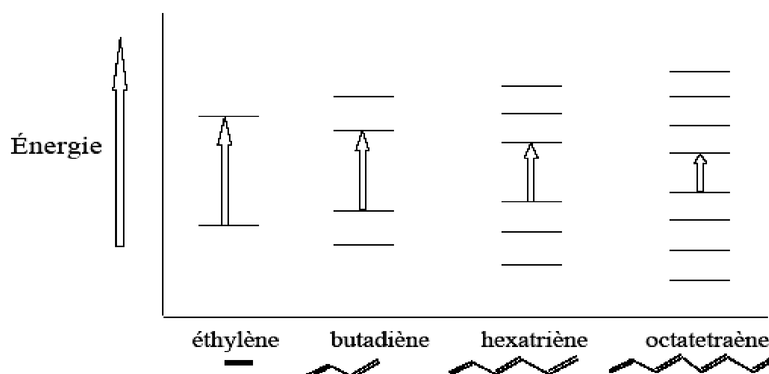


Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, $-NH_2$, …) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

V.3 - Effet de la conjugaison

V.3.1 - Composés éthyléniques

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π. Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

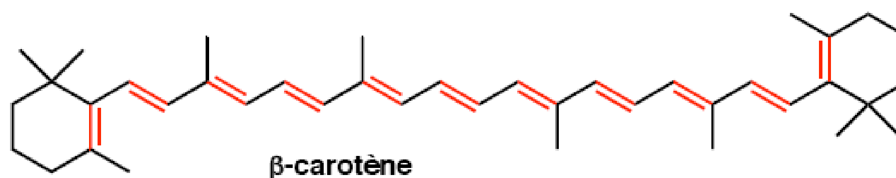
Composé	λ_{max}	ε_{max}
Ethylène $CH_2=CH_2$	165	15000
Buta-1, 3-diène $CH_2=CH-CH=CH_2$	217	20900

Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone CH_3-CO-CH_3	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone ou oxyde de mésityle	236 nm	315 nm

Remarque : Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels qui présentent des chromophores conjugués étendus.

β-carotène La couleur orangée du β-carotène provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées : λ_{max} = 497 et 466 nm (dans le chloroforme).

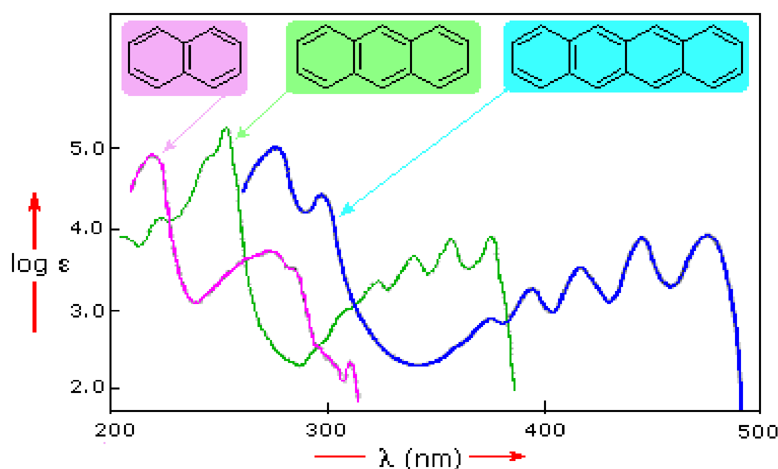


V.3.2 - Composés benzéniques

L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées.
Le spectre UV du benzène présente 3 bandes dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

- λ_{max} = 184 nm, ε = 60000
- λ_{max} = 203 nm, ε = 7900
- λ_{max} = 256 nm, ε = 200

Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à atteindre la région du visible.



V.4 - Effet de solvant

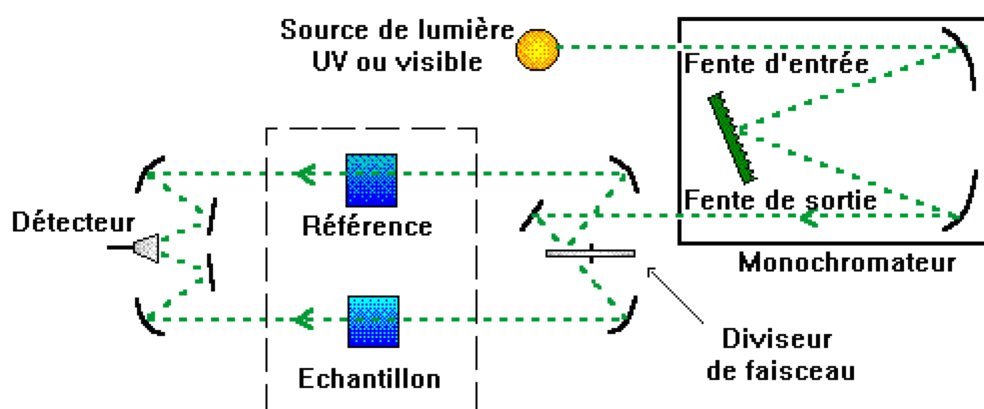
La position, l'intensité et la forme des bandes des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

Par augmentation de la polarité du solvant : Transition n → π* : effet hypsochrome
Transition π → π * : effet bathochrome

VI - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VI.1 – Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.



Il est constitué des éléments suivants :

Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.
Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

Détecteur

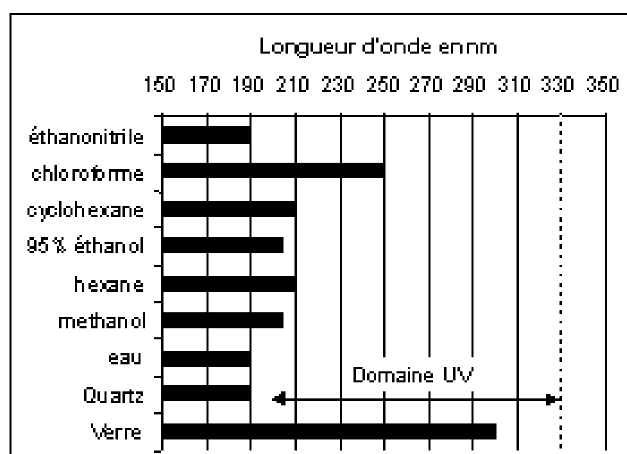
Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

VI.2 - Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide …). Généralement, les spectres sont enregistrés à partir de solutions diluées.

VI.2.1 - Solvants

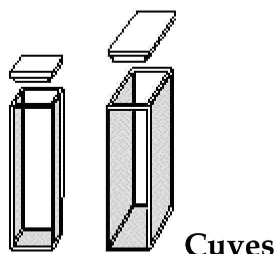
Pour l'étude en solution, le solvant doit être convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



Exemple : L'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm.

VII.2.2 - Cellules

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve. Les cuves ont différentes épaisseurs et sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.



Cuves

VII - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

VII.1 - Analyse qualitative

Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient.

VII.2 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Ces mesures ont des applications dans divers domaines :

- En laboratoire :

  - Suivi de la cinétique d'une réaction
  - Mesure des constantes de dissociation d'acides et de bases ou des constantes de complexation…
  - Détermination de la composition d'un mélange (benzène dans le cyclohexane)
  - Etude d'isomérie cis-trans ou de tautomérie

- Police scientifique

- Expertise judiciaire

- Environnement :
  - Ozone dans l'air des villes
  - Métaux lourds dans l'eau
  - Mesure du phénol dans l'eau (à la bande 200-300 nm)
  - Matière organique, matières en suspension, nitrates contenus dans l'eau

- Lutte antidopage

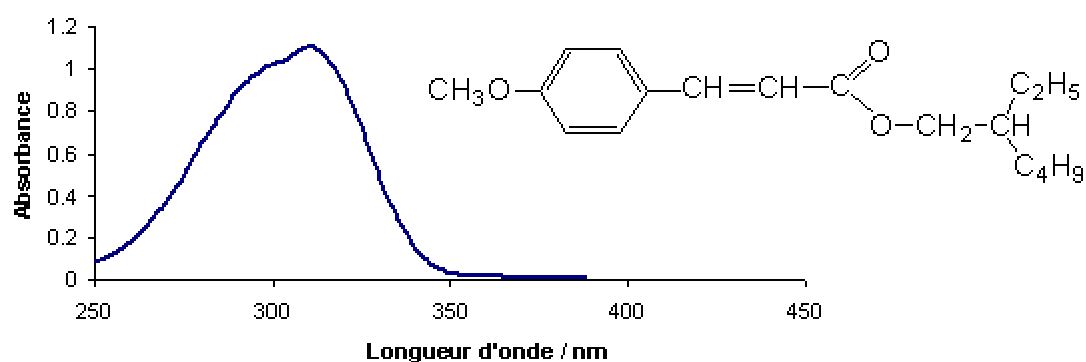
- Agroalimentaire

- Mesure des couleurs

- Pharmacie :
  - Dosage du fer dans un médicament
  - Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique

- Parfums et cosmétiques : les crèmes solaires contiennent des filtres UV ou « écrans solaire ».

Spectre UV du 4-méthoxycinnamate de [2-éthyl-1-hexyl], Filtre typique UV B :



ε = 30 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ à λ_{max} = 310 nm

Chapitre III

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I - INTRODUCTION

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000 μm. Cette zone spectrale est divisée en :

- Proche-IR 0,8-2,5 μ 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen 2,5-25 μ 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain 25-1000 μ 400-10 cm^{-1}

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à 25 μm).

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules.

II - PRINCIPE

Les principes à la base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire.

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire électrique.

III - VIBRATIONS MOLECULAIRES

III.1 - Molécule diatomique

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k.



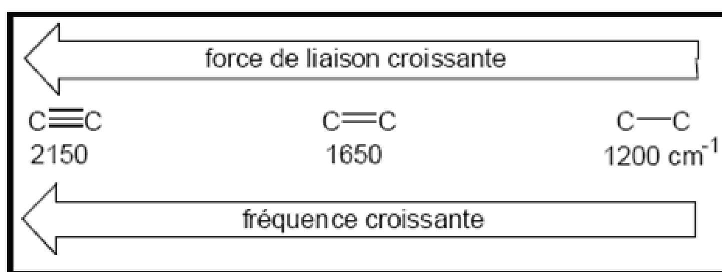
Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_A\, m_B}{m_A + m_B}$$

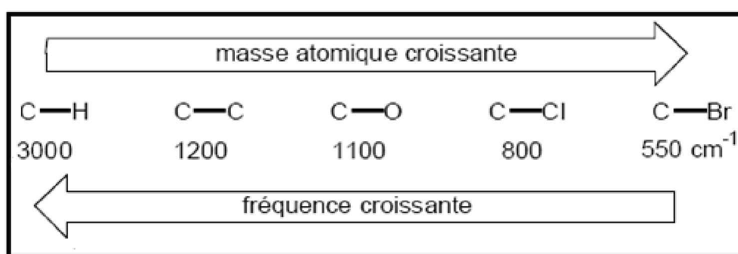
ν : fréquence de la vibration
μ : masse réduite
k : constante de force de la liaison
m_A et m_B: masses des atomes A et B respectivement

Cette fréquence dépend de k et de μ.

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k.



Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ.



III.2 - Mouvements de vibration

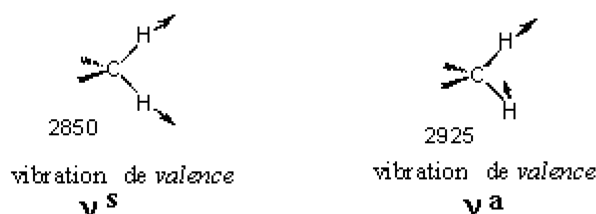
Pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant n atomes, il existe 3n-6 (respectivement 3n-5) vibrations dites fondamentales. En première approximation, ces mouvements ou modes de vibration sont classés en fonction de deux paramètres :

- mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons : vibration de valence notée ν.



Elongation (variation de la distance interatomique)

Pour des groupements formés de liaisons identiques (NH_2, CH_3, CH_2..), ces liaisons vibrent simultanément. Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit **symétrique** (indice s). Il est **asymétrique** ou **antisymétrique** s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice a).

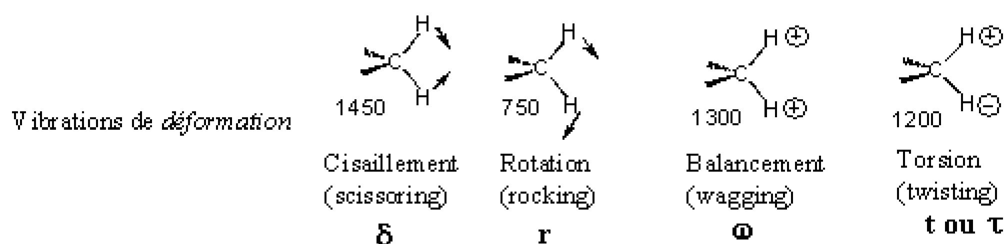


- modes de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons :



Déformation angulaire (Variation de l'angle entre 2 liaisons adjacentes)

Pour un groupement formé d'une seule liaison (O-H, C=O..), on utilise les notations **δ** et γ pour les déformations **dans le plan et hors du plan** respectivement.
Pour des groupements comme NH_2, CH_3, CH_2.., plusieurs notations sont utilisées. On peut illustrer ceci avec l'exemple du méthylène.

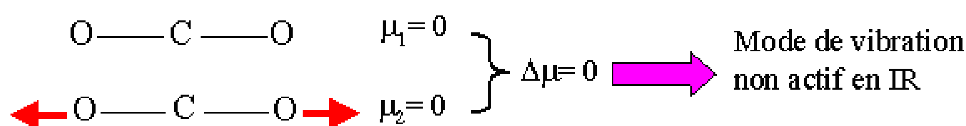


Remarque : Aux 3n-6 (3n-5) vibrations fondamentales s'ajoutent sur le spectre d'autres types de bandes :

- les harmoniques multiples de bandes fondamentales (2ν essentiellement).
- les bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$ par exemple).

III.3 - Règles de sélection

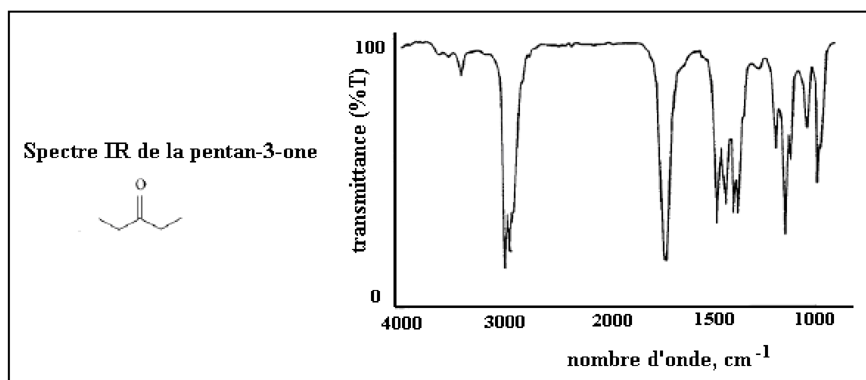
Pour qu'une transition vibrationnelle soit possible, il faut que la loi de Bohr $\Delta E = h\nu$ soit vérifiée. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. Il faut aussi que la vibration fasse varier le moment dipolaire de la molécule.



Pour un oscillateur harmonique, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v est : $\Delta v = \pm 1$, le signe + correspond à une absorption, le signe - à une émission.

IV - ALLURE DU SPECTRE IR

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible….).

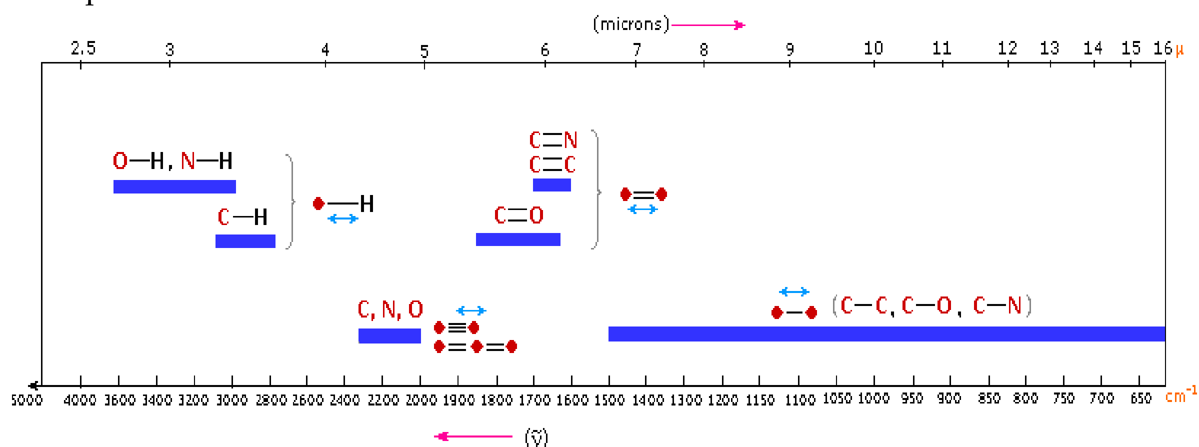


V - FREQUENCES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES

Malgré la complexité apparente des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, il existe des absorptions à des nombres d'onde caractéristiques qui permettent d'identifier les différents groupements d'une molécule.

On peut distinguer quatre régions principales :

- 4000-2500 cm^{-1} : Elongations X-H (O-H , N-H, C-H)
- 2500-1900-cm^{-1} : Elongations des triples liaisons C≡C et C≡N et des doubles liaisons cumulées X=Y=Z (allènes, isocyanates….)
- 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons (C=O, C=N, C=C, NO_2)
- 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison (C-N (NO_2 : forte à ≈ 1350 cm^{-1}) ; C-O : forte entre 1000 et 1300 cm^{-1}…). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.



Cf tables des fréquences caractéristiques en IR.

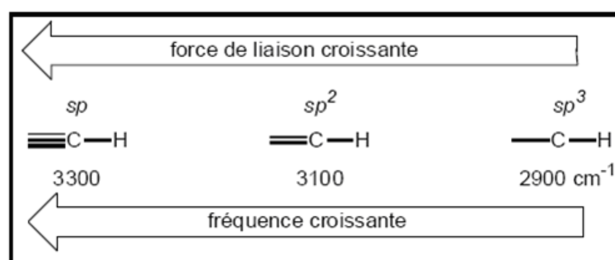
VI - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

VI.1 - Analyse fonctionnelle

La spectroscopie IR permet de faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule c'est-à-dire de décrire précisément l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue.

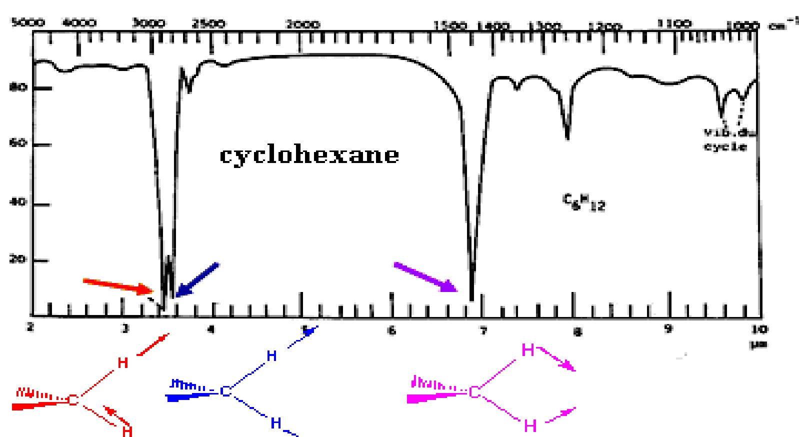
Exemple 1 : Liaisons C-H

Les vibrations des liaisons C-H dépendent de l'hybridation du carbone portant H : les H liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1}, dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1}.

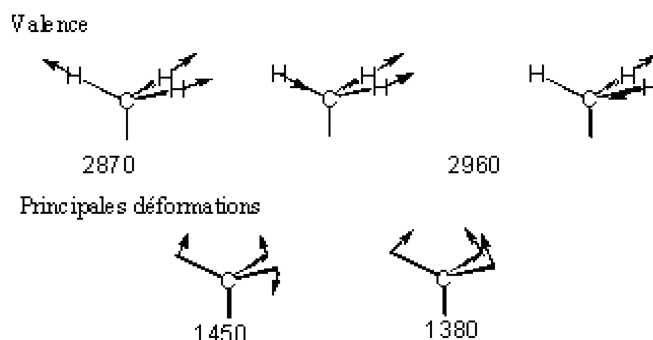


Les liaisons des groupements CH_3 et CH_2 sont couplées et vibrent simultanément.

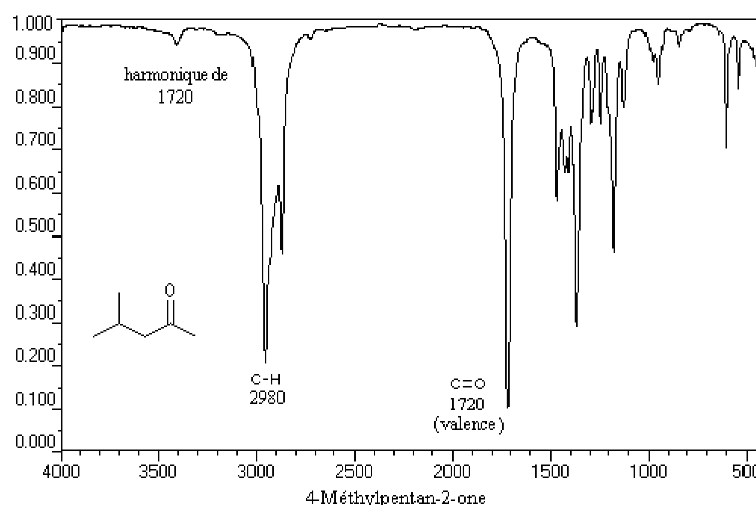
Groupement CH_2



Groupement CH_3 :

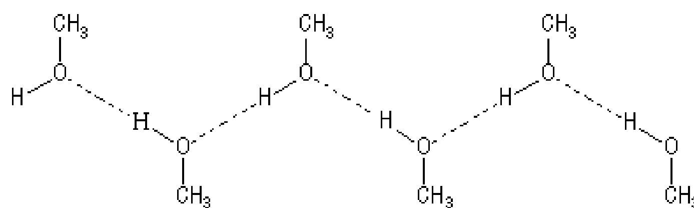


Exemple 2 : Liaison C=O cétonique



VII.2 - La liaison hydrogène

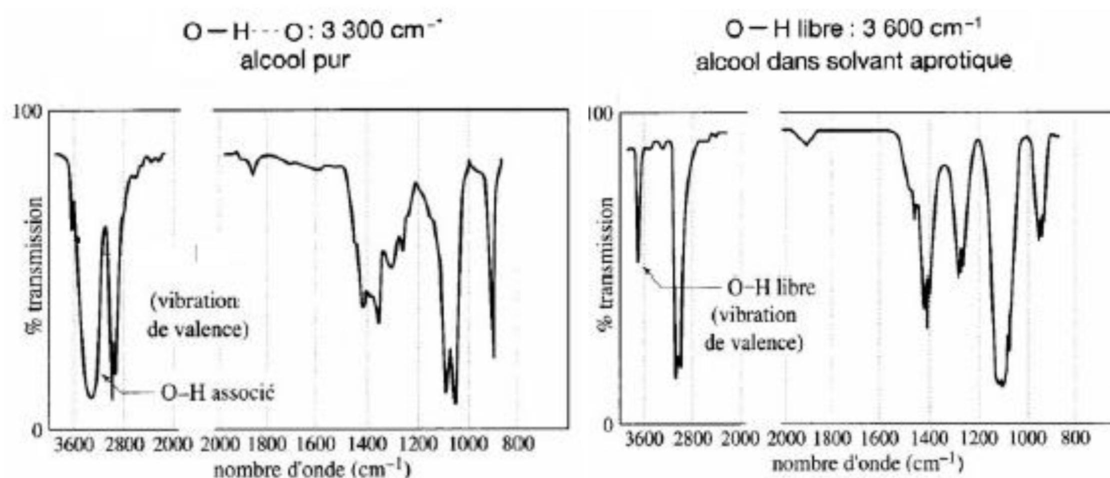
La liaison X-H où X est un héteroatome (O, N, S) peut intervenir dans des associations moléculaires de type liaison hydrogène.



La liaison hydrogène a pour effet :

- d'affaiblir la liaison X-H (**diminution du nombre d'onde de vibration**)
- de provoquer **un élargissement de la bande** due à la vibration ν_{XH}.

Liaison hydrogène intermoléculaire dans les alcools
Considérons le spectre IR de l'hexan-1-ol à l'état liquide pur (1) et en solution diluée dans CCl_4 comme solvant (2).

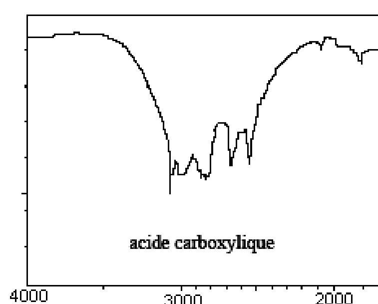


(1) La bande large entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence OH d'un vibrateur OH engagé dans une liaison hydrogène.

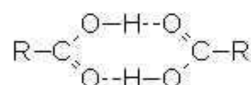
(2) Par dilution dans un solvant aprotique comme CCl_4, cette bande disparaît au profit de l'apparition d'une bande fine située dans la zone 3590-3650 cm^{-1}. Ce comportement montre que la nature de la liaison hydrogène dans l'alcool étudié est intermoléculaire.

Liaison hydrogène intermoléculaire dans les acides

Les spectres IR des acides carboxyliques présentent une bande ν_{OH} beaucoup plus large que pour les alcools et à une fréquence plus basse donnant au spectre un aspect très caractéristique.



Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause des très fortes liaisons H existant entre O–H et C=O :



- La bande d'absorption ν_{OH}, très large et très intense, est localisée entre 3300 et 2500 cm^{-1}. Sur cette bande se superposent les bandes dues à ν_{CH}. En solution très diluée dans un solvant apolaire, ν_{OH} se déplace vers 3520 cm^{-1} (forme monomérique).

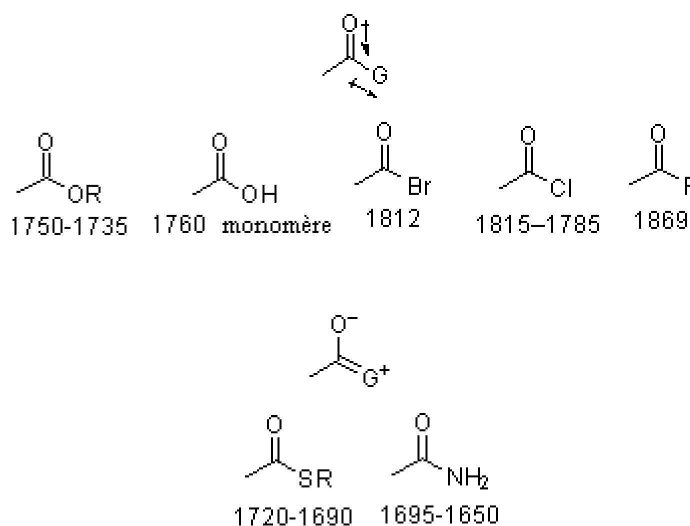
- Pour le carbonyle accepteur de liaison H, dans le dimère, la liaison C=O est affaiblie par la liaison H. Sa fréquence $\nu_{C=O}$ diminue de 40 à 60 cm^{-1} par rapport à la bande $\nu_{C=O}$ du monomère, située vers 1760 cm^{-1}.

Liaison hydrogène intramoléculaire

Dans certaines molécules comme celles de polyols, on observe des liaisons hydrogène intramoléculaires. Il est facile de distinguer les liaisons intermoléculaires des liaisons intramoléculaires par spectroscopie infrarouge. Par dilution dans un solvant comme CCl_4, la bande d'absorption due aux premières est déplacée alors que celle due aux secondes est inchangée.

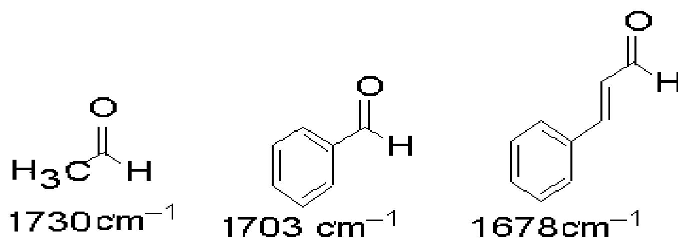
VII.3 - Les effets inductifs et mésomères

Prenons le cas d'une fonction carbonyle. La vibration de valence $\nu_{C=O}$ pour une cétone aliphatique se situe vers 1715 cm^{-1}. Les effets inductifs attracteurs ont tendance à augmenter cette fréquence. Par contre, les effets mésomères induisant une résonance entraînent une diminution de la fréquence $\nu_{C=O}$.



VII.4 - La conjugaison

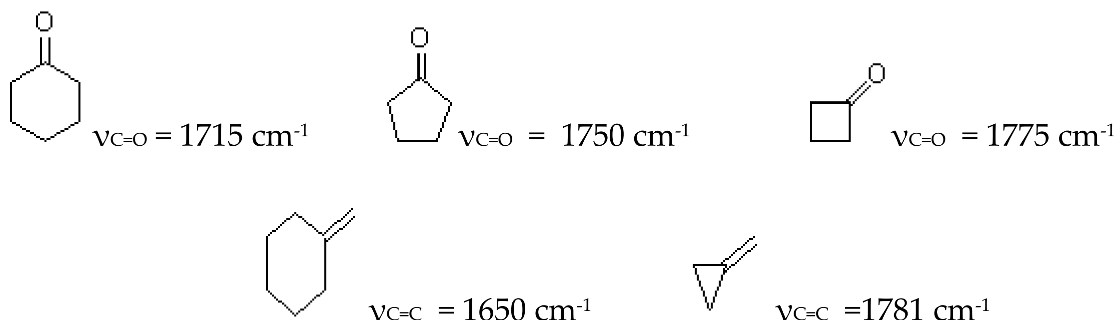
La délocalisation d'une double liaison diminue sa constante de force donc abaisse sa fréquence de vibration. Pour un carbonyle conjugué, $\nu_{C=O}$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1}.



VII.5 - La tension de cycle

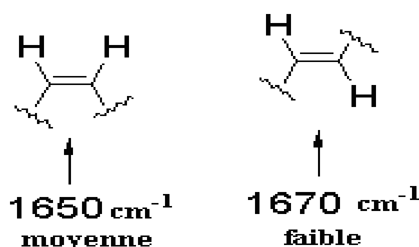
Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de vibration est augmentée.

<u>Exemples</u> :



VII.6 - Les isomères

La spectrométrie IR permet de différencier les isomères.
Exemple : les isomères cis et trans des oléfines.



VII.7 - Analyse quantitative

Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert : **$A = -\log T = \varepsilon\, l\, C$.** Des appareils spécialisés pour l'analyse quantitative sont capables de dosages précis et rapides.

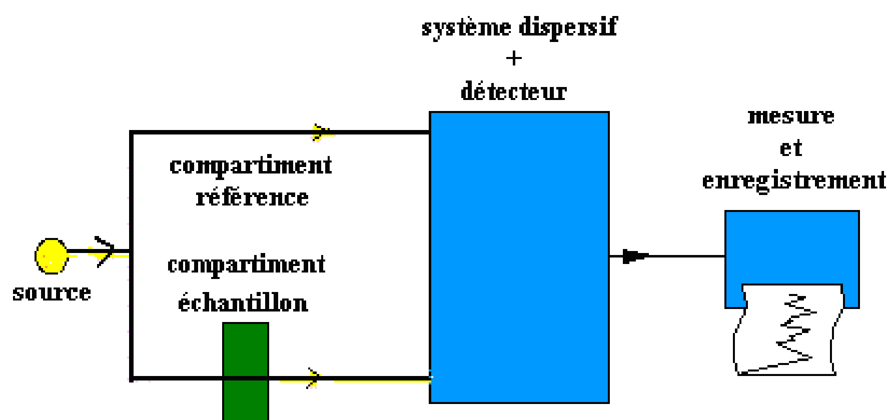
VIII - INSTRUMENTATION ET ECHANTILLONNAGE

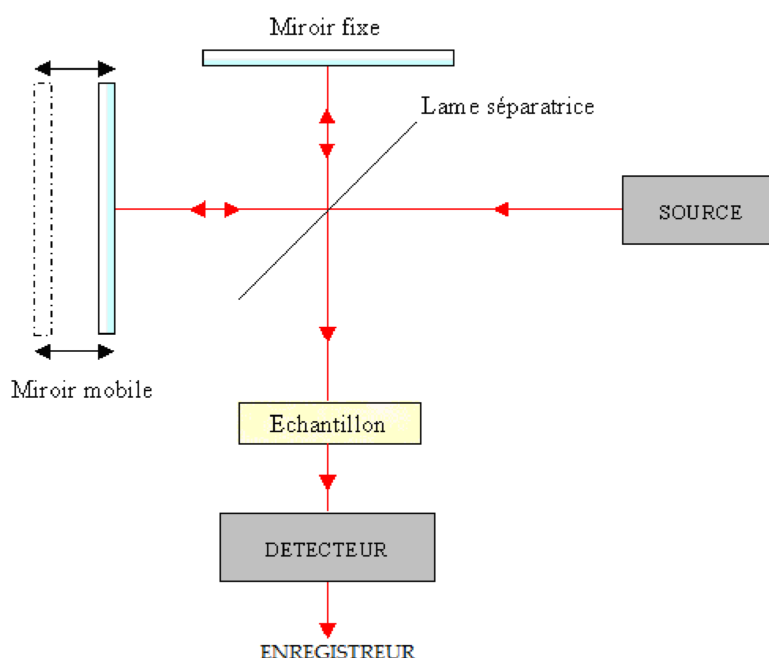
VIII.1 - Appareillage

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

- la première, et la plus ancienne, est dite à balayage
- la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT).

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements ou système dispersif (monochromateur), un détecteur du signal et un enregistreur.
On donne ci-dessous les schémas d'un spectromètre à balayage et d'un spectromètre FT-IR.





La source : Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source **Globar** à base de carbure de silicium.

Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : L'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique.
Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction.
Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson). L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile (cf polycope de TP).

Le détecteur : La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Remarque : La spectroscopie IR à balayage, relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de la FTIR sont un gain de temps important et une grande précision sur la fréquence.

VIII.2 - Echantillonnage

Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR : souvent NaCl ou KBr.

Si le composé est liquide, on dépose une goutte entre les fenêtres de la cellule pour constituer un film de liquide.

S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille. Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine liquide (du nujol par exemple).

Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.

Chapitre IV

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN^{1}H)

I - INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques.

II - THEORIE

II.1 - Propriétés nucléaires

Un noyau peut être considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment magnétique : $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$

γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$\vec{I}$: vecteur spin nucléaire

Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à 0, 1/2, 1, 3/2…

I=1/2 ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P

I=3/2 ^{11}B, ^{23}Na

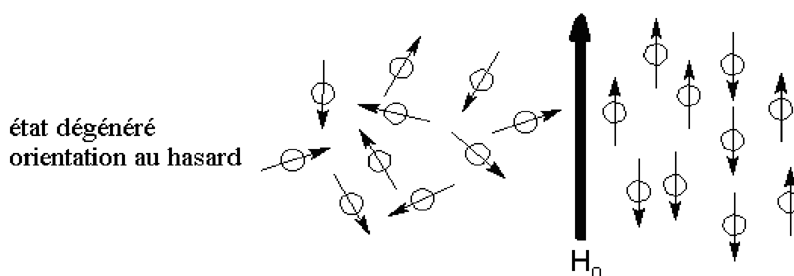
I=1 ^{2}H, ^{14}N

I=0 ^{12}C, ^{16}O

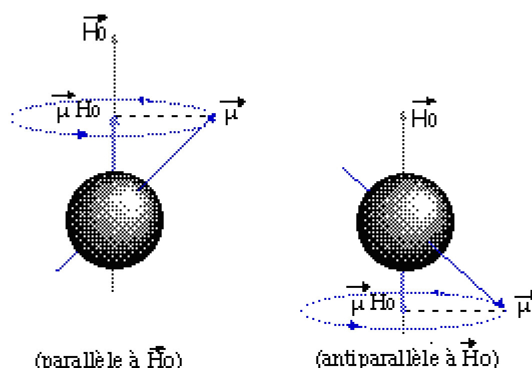
Un noyau peut être étudié par RMN si son spin I est non nul.

II.2 - Interaction spin nucléaire-champ magnétique

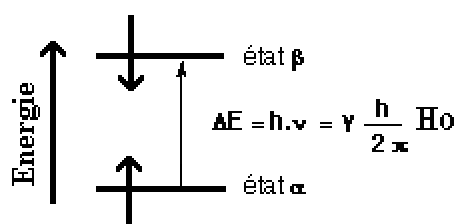
En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0, ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



Selon les lois de la mécanique quantique, seules certaines orientations discrètes de ces vecteurs sont autorisées. Dans le cas du proton, deux orientations sont permises : parallèle et antiparallèle.



La différence d'énergie, ΔE, entre les deux états (α et β) dépendra directement de la force du champ magnétique H_0 selon :



II.3 - Condition de résonance

La fréquence du mouvement du proton en rotation est appelée fréquence de Larmor. Il sera possible d'effectuer une transition entre les deux niveaux d'énergie en fournissant au noyau l'énergie électromagnétique $\mathbf{h\nu_0 = \gamma.\frac{h}{2\pi}.H_0}$ correspondant à la fréquence de Larmor. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

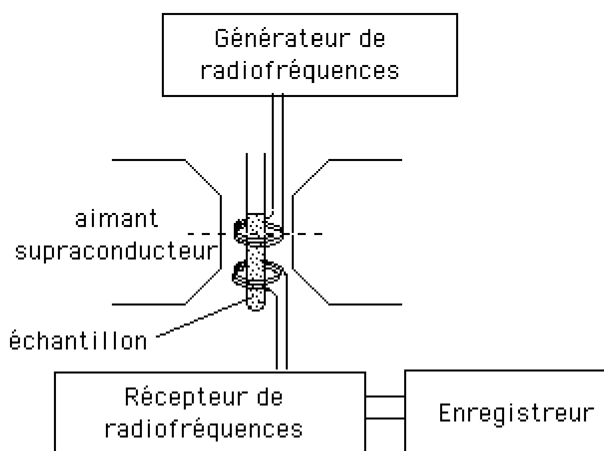
Le principe de la RMN du proton (RMN^{1}H) consiste à :
(1) utiliser un champ magnétique H_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes,
(2) exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins,
(3) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Appareillage

Il existe 2 types de spectromètres, le spectromètre à balayage ou à onde continue (continuous-wave, cw), et le spectromètre par transformée de Fourier (FT-NMR).

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre :
- **Un aimant** pour produire le champ statique H_0.
- **Une source** de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur).
- **Une unité de balayage de fréquence** dans tout le domaine des absorptions.
- **Une cellule** contenant l'échantillon.
- **Un détecteur** (récepteur de radiofréquence) qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule.
- **Un enregistreur** qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence.



III.2 - Echantillonnage

Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes. En effet, les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

Solvants employés : CCl_4, $CDCl_3$; CD_3COCD_3; CD_3OD_3; C_5D_5N; D_2O ; DMSO-d_6 …

IV - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SIGNAL RMN

IV.1 - Le déplacement chimique

La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à une référence. Dans le cas du proton, on utilise le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ (noté TMS).

Par commodité, on utilise une échelle de notation : le déplacement chimique noté δ_i, exprimé en partie par million (**ppm**).

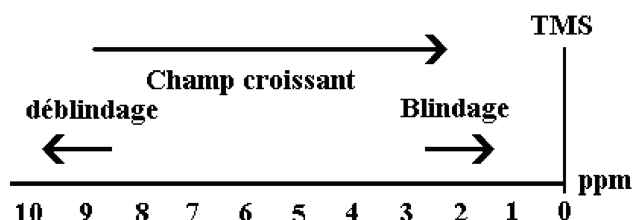
$$\delta_{ppm} = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0}.10^6$$

ν_i : fréquence de résonance du noyau i

ν_{ref} : fréquence de résonance de la référence (TMS)

ν_0 : fréquence du champ statique H_0

δ est caractéristique de l'environnement du proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même δ. Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents.
Si un signal sort à un champ voisin de celui de la référence (TMS), on dit qu'il sort à champ fort : il est blindé. Inversement, si un signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit qu'il sort à champ faible : le signal est déblindé.



Le déplacement chimique d'un proton dépend :

- essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent)

- des substituants portés par cet atome

- de la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO_2…)

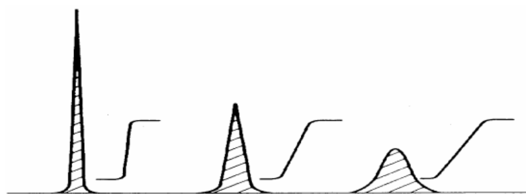
Les effets **attracteurs** (inductif ou mésomère) s'exerçant sur un carbone portant H induisent un **déblindage**. Un effet **donneur** induira au contraire un **blindage**.

Un deuxième effet important est la présence d'électrons π au voisinage du proton étudié (cycle aromatique ou liaison multiple).

Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ. Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements (cf TD).

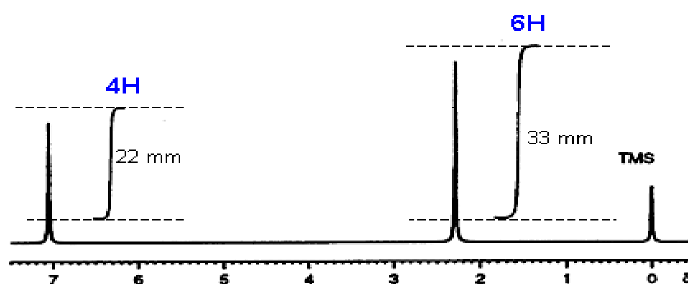
VI.2 - Courbe d'intégration

Dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est mesurée par sa surface. L'intégration des surfaces des signaux se présente sous la forme d'une série de paliers.



La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre de H correspondants.

Exemple : Spectre RMN^{1}H du p-xylène



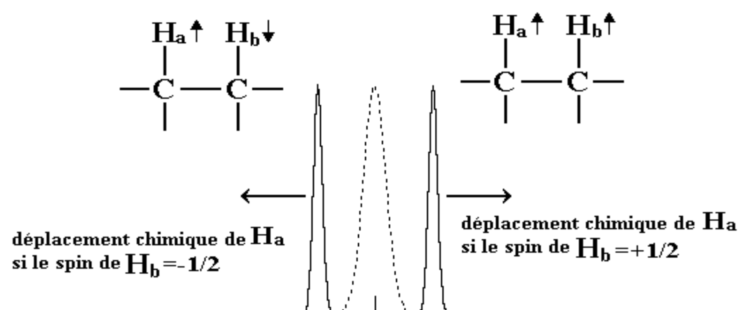
V - STRUCTURE FINE - COUPLAGE SPIN-SPIN

V.1 - Principe

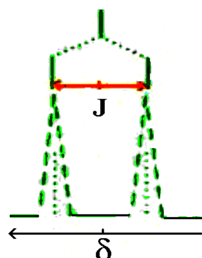
Le champ local auquel est soumis le proton dépend de son environnement électronique. Ce champ local est aussi influencé par la présence et l'orientation des spins d'autres noyaux de la molécule lorsque ce spin est différent de zéro.

Soit H_a le proton résonant et soit H_b un proton qui vient perturber le champ magnétique nécessaire à l'obtention de la résonance de H_a. Le champ local au voisinage de H_a sera influencé par les deux orientations possibles du spin de H_b. H_a va donc subir l'effet de deux champs magnétiques.

Son signal RMN sera sous la forme d'un doublet dont les pics sont d'égale intensité, car la probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin +½ ou -½ est à peu près la même.



Le pic du centre en pointillé correspond au déplacement chimique de H_a en l'absence de H_b. Cette interaction entre noyaux est appelée **couplage spin-spin** et se transmet par les électrons de liaison. ***Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents.*** La séparation entre les pics du signal RMN précédent est appelée constante de couplage J et est exprimée en hertz.



J est indépendante du champ magnétique externe et nous renseigne sur le voisinage des noyaux.

V.2 - Types de spectres

L'allure du spectre des protons H_a et H_b couplés entre eux varie selon le déplacement chimique relatif $\Delta\nu$ (ν_a-ν_b) de ces protons et selon la valeur de J.

Deux cas sont à considérer :

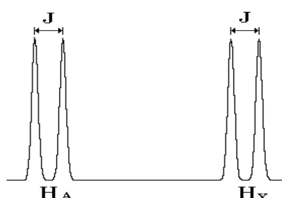
- Noyaux faiblement couplés : l'écart entre leurs fréquences de résonance est beaucoup plus grand que la constante de couplage J : $\Delta\nu >> J$ *(en général,* $\Delta\nu >10$*)*. On les désigne par des lettres prises assez loin dans l'alphabet comme A,..., M et X. On parle d'un **système du premier ordre.**

- Noyaux fortement couplés si $\Delta\nu < 10$. On utilise alors les lettres A, B, C... Le système est dit **du second ordre**.

<u>Spectres analysables au premier ordre</u>

Soient deux protons voisins notés H_A et H_X ayant des déplacements chimiques suffisamment différents pour que $\Delta\nu > 10$. Ces protons s'influencent mutuellement : le signal de chaque proton apparait sous la forme de 2 raies (doublet) d'égales intensités, symétriques par rapport aux déplacements δ_A et δ_X.

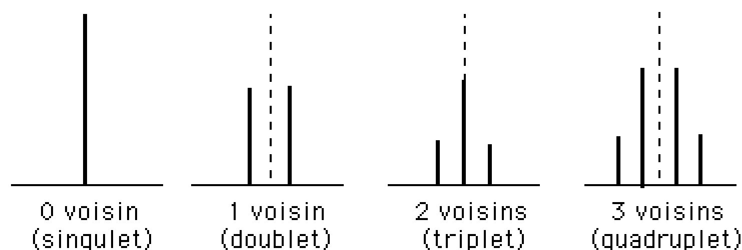
On a le même écart entre les 2 pics de A et de X (même constante de couplage).



Généralisation pour un système de premier ordre

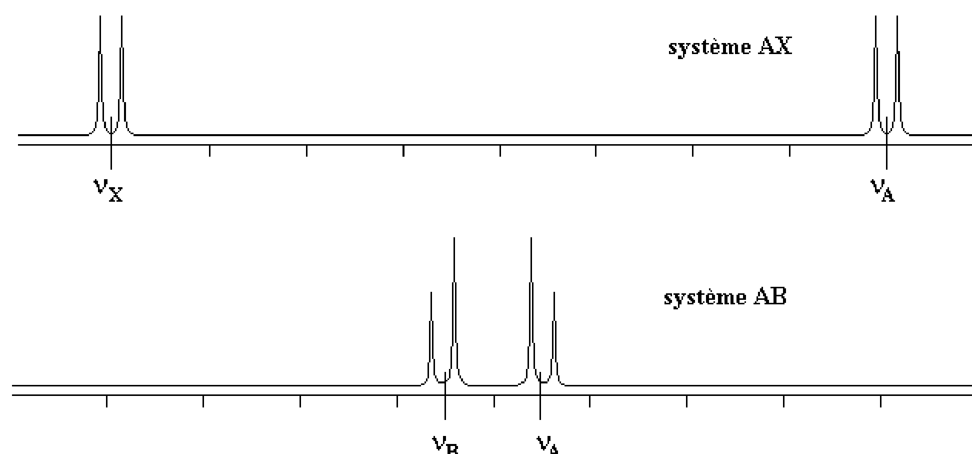
Le spectre d'un proton H_A couplé avec n protons équivalents X est un multiplet composé de (n + 1) raies dont les intensités relatives se déduisent du **triangle de Pascal**.

nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	sextuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	septuplet



Spectres analysables au second ordre - Cas du Couplage AB

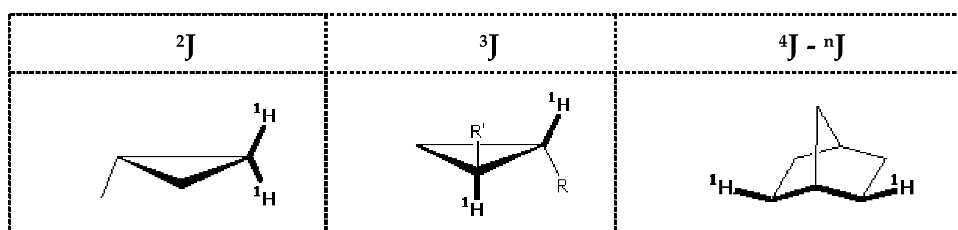
Dans le cas d'un système de second ordre, les figures de couplage ne sont pas aussi simples que pour un système de 1er ordre.
Pour un système AB, le signal de chaque proton apparaît sous forme d'un doublet. Cependant l'allure des deux doublets observés pour le proton A et le proton B ne suit pas la règle de Pascal. On note une diminution des intensités des branches extérieures au profit de celles des branches intérieures donnant ce qu'on appelle un **effet toit** ou **effet chapeau**. C'est le cas des noyaux aromatiques p-disubstitués.



VI - GRANDEUR DES COUPLAGES

La valeur de la constante de couplage dépend de plusieurs facteurs tels les distances et les angles. Comme le couplage se transmet à travers les électrons de liaison, les constantes de couplage sont désignées par le symbole ^{n}**J**, n étant le nombre de liaisons séparant les noyaux couplés.

- Si n = 2 ; les couplages se font entre protons dits "géminés".
- Si n = 3 ; les couplages se font entre protons dits "vicinaux".
- Si n > 3 ; on parle de couplages à longues distances.

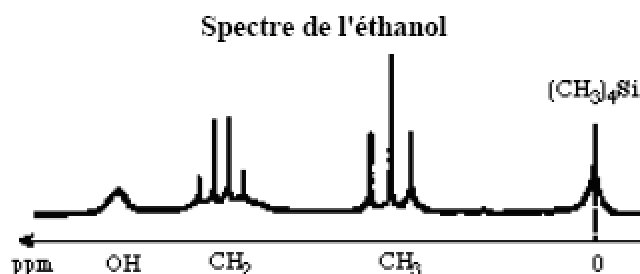


Cf Tables RMN

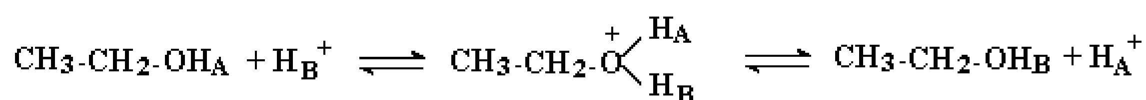
VII - INFLUENCE DES PROCESSUS D'ECHANGE SUR LE SPECTRE RMN

Exemple : Protons liés à des hétéroatomes

Dans le cas de l'éthanol par exemple, il n'existe aucun couplage entre l'hydrogène de l'hydroxyle et les hydrogènes du CH_2.

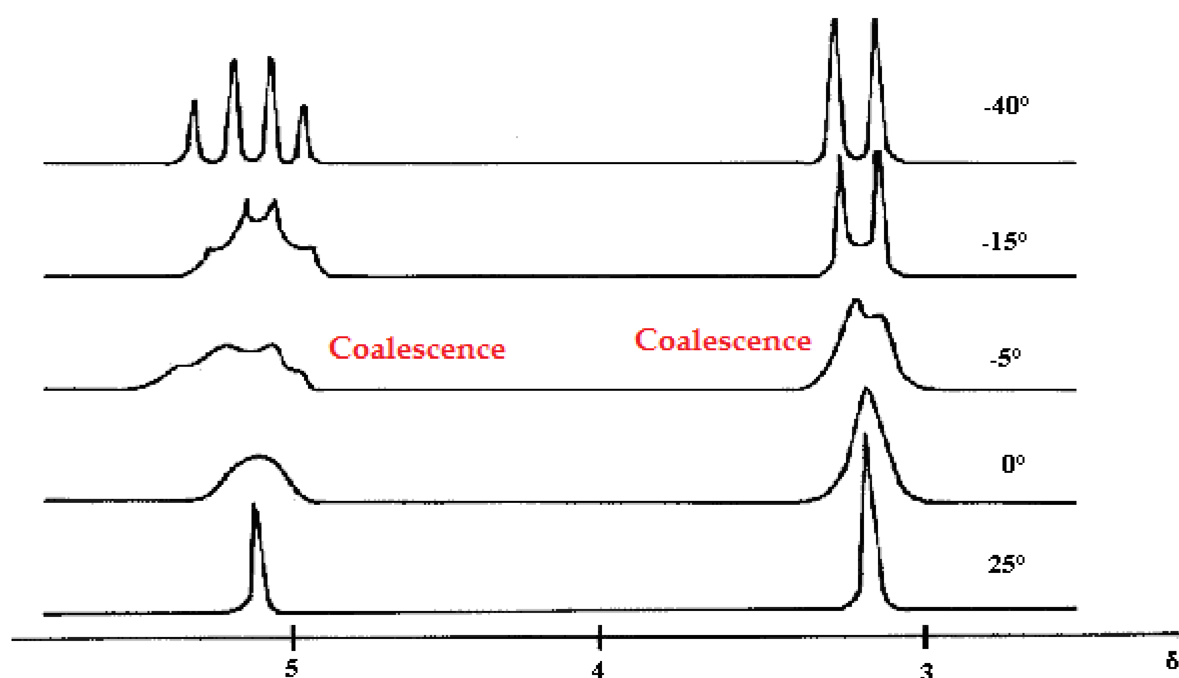


L'échangeabilité explique pourquoi le pic hydroxyle apparaît en général comme un singulet. En effet, dans des conditions normales, il y a assez d'impuretés acides présentes en solution pour catalyser un échange rapide du proton hydroxyle.



Le proton ne reste pas assez longtemps sur l'atome d'oxygène pour être influencé par les états des protons méthyléniques (10^5 échanges par seconde), et il n'y a donc pas de couplage. La vitesse d'échange peut être diminuée en enlevant toute trace d'eau et en desséchant le solvant juste avant d'obtenir le spectre.

On peut également ralentir la cinétique d'échange en refroidissant l'échantillon. A une certaine température, les pics subissent une coalescence, comme il est montré sur la figure suivante pour le méthanol :



Chapitre V

SPECTROMETRIE DE MASSE

I - INTRODUCTION

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse. De plus, elle permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives. Des limites de détection inférieures au nanogramme (10^{-9} g) et même au picogramme (10^{-12} g) sont souvent atteintes.

La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : chimie organique, dosages, astrophysique, biologie, médecine...

II - PRINCIPE D'IONISATION PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Dans le spectromètre, un faisceau d'électrons très énergétiques frappe l'échantillon. Il se produit alors une ionisation des molécules :

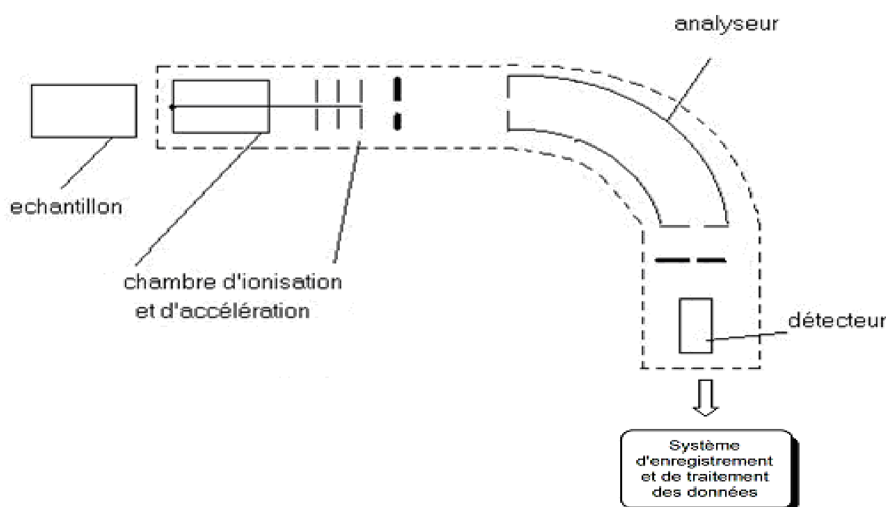


$$M + e^- \longrightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$$

$M^{+\bullet}$ est un cation-radical, appelé ion moléculaire. Il correspond à la masse molaire du composé. Il se fragmente et produit des cations de masses inférieures, appelés ions fragments, et des fragments neutres (radicaux ou molécules). Les ions fragments chargés sont triés selon leur rapport m/z et mesurés selon leur abondance relative.

III - APPAREILLAGE

Un spectromètre de masse est constitué de cinq éléments principaux :



Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre.

La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation. La plus répandue est l'impact électronique.

L'analyseur qui sépare les ions en fonction du rapport (m/z) par application d'un champ magnétique et/ou électrique.

Le détecteur qui collecte les ions sortants de l'analyseur et les exprime en fonction de leur abondance relative.

Un ensemble informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

IV - SPECTRE DE MASSE

Le spectre de masse est un diagramme qui représente :

- selon l'axe des abscisses : les rapports m/z des ions détectés (en impact électronique, z = 1 ; m/z s'exprime alors en Dalton).

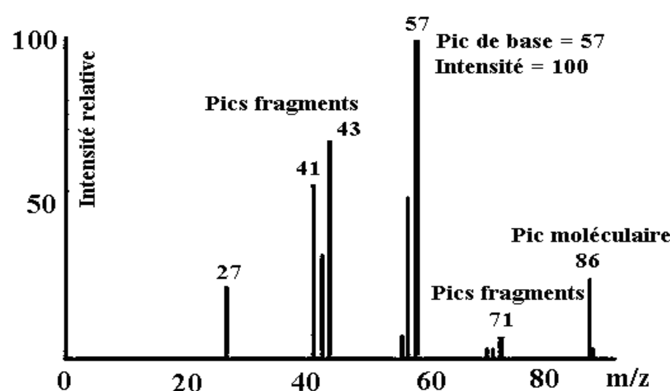
- selon l'axe de ordonnées : l'abondance relative de ces ions. Celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.

Les différents types de pics observés dans un spectre de masse sont :

- Le pic de base : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.

- Le pic moléculaire ou pic parent : il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.

- Les pics fragments : ils correspondent aux différents ions fragments.



Spectre de masse de l'hexane C_6H_{14} (M=86)

V - ANALYSE SPECTRALE

L'interprétation d'un spectre de masse peut se décomposer en deux étapes :
- Exploitation de l'ion moléculaire (la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...)

- Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

V.1 - Masse de l'ion moléculaire

La spectrométrie de masse permet de connaître la masse moléculaire d'une substance inconnue à partir du pic moléculaire.

V.2 - Parité de l'ion moléculaire

Un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N, P…).

Exemple : Ammoniac NH_3 : pic moléculaire à m/z = 17.

V.3 - Amas isotopique

Sur le tableau ci-dessous sont données les abondances naturelles relatives des isotopes des éléments courants. Les abondances relatives sont calculées en donnant la valeur 100 à l'isotope majoritaire.

Élément	Isotope le plus abondant		Abondance naturelle relative des autres isotopes			
Carbone	^{12}C	100%	^{13}C	1.1%		
Hydrogène	^{1}H	100%	^{2}H	0.016%		
Azote	^{14}N	100%	^{15}N	0.38%		
Oxygène	^{16}O	100%	^{17}O	0.04%	^{18}O	0.20%
Fluor	^{19}F	100%				
Silicium	^{28}Si	100%	^{29}Si	5.10%	^{30}Si	3.35%
Phosphore	^{31}P	100%				
Soufre	^{32}S	100%	^{33}S	0.78%	^{34}S	4.40%
Chlore	^{35}Cl	100%			^{37}Cl	32.5%
Brome	^{79}Br	100%			^{81}Br	98.0%
Iode	^{127}I	100%				

L'ensemble des pics dus à différents isotopes d'un élément constitue **l'amas isotopique**.

D'une manière générale, le nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminés à partir de la relation : $\mathbf{(a+b)^n}$

a : abondance relative de l'isotope le plus léger

b : abondance relative de l'isotope le plus lourd prise égale à l'unité

n : nombre d'atomes de l'élément considéré

Cas des isotopes d'abondance considérable (chlore ; brome)

Les atomes de chlore ou de brome ont un isotope lourd (+2) abondant. Dans le cas d'un ion contenant n halogènes, la relation $(a+b)^n$ donne :

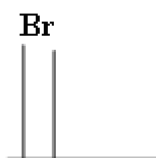
Exemple 1 : CH_3Br

^{79}Br : 100% ^{81}Br : 98%

a = 1 b = 1 $(a+b)^1 = a + b$

$(a+b)^1 =$	a +	b
	1	1
	M	M+2

Dans l'amas isotopique, on a deux pics à M et M+2 d'intensité relative 1:1.



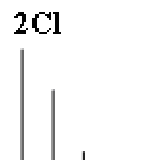
Exemple 2 : CH_2Cl_2

^{35}Cl : 100% ^{37}Cl : 32%

a = 3 b = 1

$(a+b)^2 =$	a^2 +	2ab +	b^2
	9	6	1
	M	M+2	M+4

Il y a 3 pics à M, M+2 et M+4 avec des intensités relatives 9:6:1.



V.4 - Exploitation des ions fragments

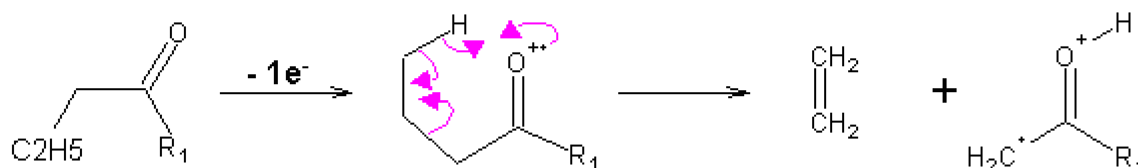
Les facteurs influençant le processus de fragmentation sont les suivants :

- Les liaisons faibles se coupent plus facilement.

- Les fragments stables ont tendance à se former plus facilement.

- Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état transitoire à 6 centres.

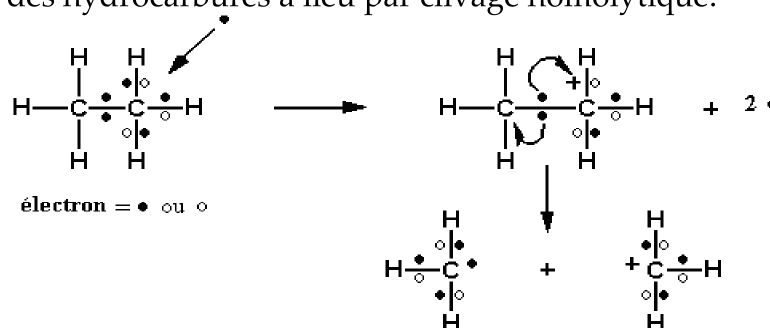
Réarrangement de McLafferty : H en γ d'une insaturation.



VI - FRGMENTATIONS CARACTERISTIQUES DE QUELQUES CLASSES CHIMIQUES

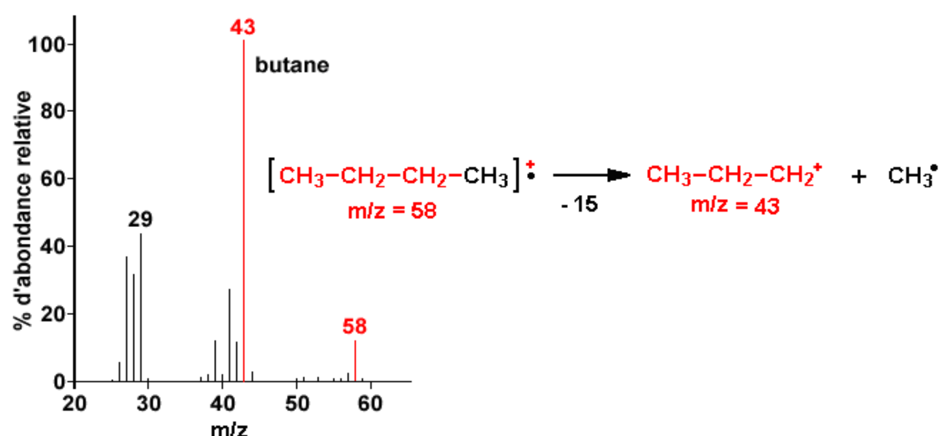
VI.1 - Les hydrocarbures aliphatiques

La fragmentation des hydrocarbures a lieu par clivage homolytique.

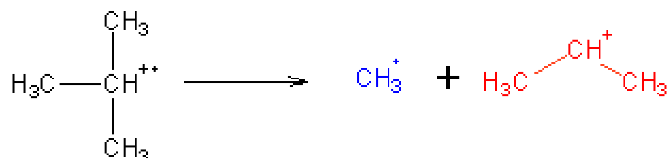


Pour tous les hydrocarbures linéaires, les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables.

Ion R^+	CH_3^+	CH_3-CH_2^+	CH_3-CH_2-CH_2^+	CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^+
m/z	15	29	43	57



Dans les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait dans le sens à donner le carbocation le plus stable.



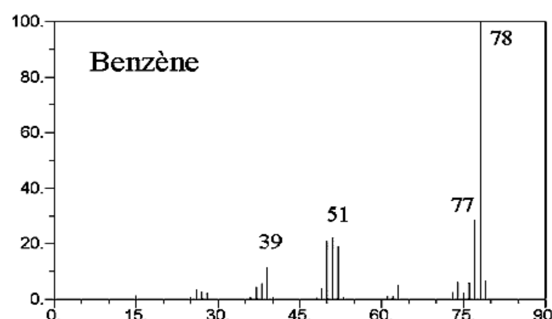
Le cation isopropyle est plus stable que le cation CH_3^+.

Ordre croissant de stabilité : $CH_3^+ < RCH_2^+ < R_2CH^+ < R_3C^+$

VI.2 - Les composés benzéniques

Ces composés donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

a - Le benzène

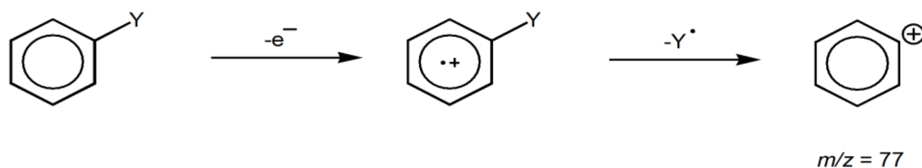


Les fragmentations du benzène produisent des ions caractéristiques : m/z = 77 $[M\text{-}H]^+$, m/z = 51 : $C_4H_3^+$ [77 – 26 (acétylène)] et m/z = 39 : ion cyclique $C_3H_3^+$.

b - Les benzènes monosubstitués

<u>**Clivage α**</u>

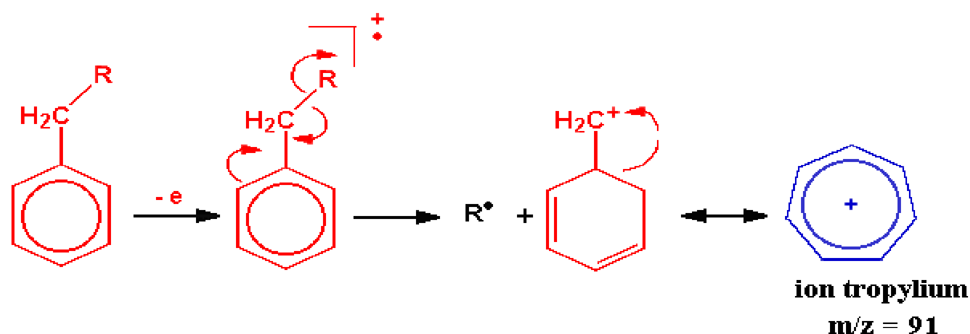
Si le substituant n'est pas un alkyle, les benzènes monosubstitués perdent fréquemment leur substituant pour former le cation phényle à m/z = 77.



<u>**Clivage β**</u>

Les benzènes substitués par un groupe alkyle ont une fragmentation prépondérante : la rupture en β du cycle aromatique, appelée rupture benzylique.

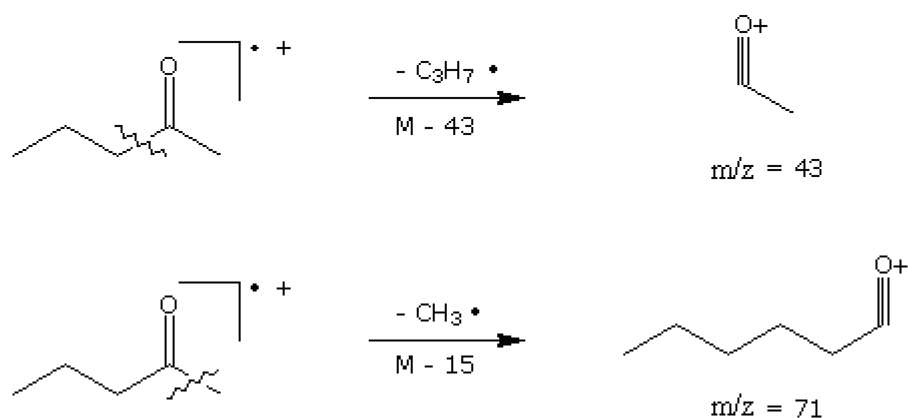
Ils perdent un hydrogène ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique tropylium à m/z = 91.



Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre de masse.

VI.3 - Les cétones et les esters

Le mode de fragmentation le plus fréquent des cétones et des esters (**R'COR''** et **R'COOR'')** est la rupture en α qui peut donner **R'CO**$^+$ ou **R''CO**$^+$.



> ***Pour d'autres fonctions chimiques, voir TD et consulter les sites :***
>
> http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms2/spectro_masse2.html
>
> http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/masse/Ms3/spectro_masse3.html